

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
25 janvier 2001 (25.01.2001)

PCT

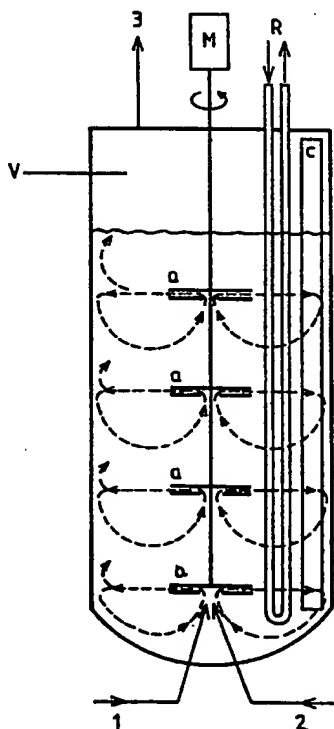
(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/05498 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: B01J 19/18, 8/22, 8/00, C01B 15/029
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): ATOFINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/01416
- (72) Inventeur; et  
(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*): DEVIC, Michel [FR/FR]; 22, rue Georges Clémenceau, F-69110 Sainte Foy Les Lyon (FR).
- (22) Date de dépôt international: 25 mai 2000 (25.05.2000)
- (25) Langue de dépôt: français
- (74) Mandataire: DANG, Doris; ATOFINA, DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).
- (26) Langue de publication: français
- (81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
- (30) Données relatives à la priorité:  
99/09260 16 juillet 1999 (16.07.1999) FR

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: MULTISTAGE REACTOR, USES AND METHOD FOR MAKING HYDROGEN PEROXIDE

(54) Titre: REACTEUR MULTISTAGE, SES APPLICATIONS ET PROCÉDE DE FABRICATION DU PEROXYDE D'HYDROGENE



(57) Abstract: The invention concerns a device comprising a cylindrical vertical stirred reactor (v), provided with centrifugal turbines (a) arranged along a single vertical agitating shaft, and its uses for implementing any process whereby several gas constituents are made to react in the presence of a solid suspended in a liquid phase. The device is particularly suited for directly making hydrogen peroxide.

(57) Abrégé: Dispositif comportant un réacteur agité vertical (v) de forme cylindrique, muni de plusieurs turbines centrifuges (a) disposées le long d'un arbre d'agitation unique vertical, et ses applications dans la mise en oeuvre de tout procédé dans lequel on fait réagir plusieurs composants gazeux en présence d'un solide mis en suspension dans une phase liquide. Le dispositif convient tout particulièrement pour la fabrication directe du peroxyde d'hydrogène.

WO 01/05498 A1



IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

— Avec rapport de recherche internationale.

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## REACTEUR MULTITAGE, SES APPLICATIONS ET PROCEDE DE FABRICATION DU PEROXYDE D'HYDROGENE

La présente invention concerne un procédé selon lequel on fait  
5 réagir plusieurs composants gazeux en présence d'un solide mis en  
suspension dans une phase liquide. L'invention concerne également un  
dispositif pour la mise en œuvre du procédé. L'invention a plus  
particulièrement pour objet un dispositif et un procédé de fabrication de  
peroxyde d'hydrogène directement à partir d'oxygène et d'hydrogène avec  
10 un catalyseur mis en suspension dans une phase aqueuse.

Il est connu, des demandes de brevet WO 96/05138 et  
WO 92/04277, de faire réagir l'hydrogène et l'oxygène dans un réacteur  
tubulaire (pipeline reactor) dans lequel circule à grande vitesse un milieu  
réactionnel aqueux comprenant un catalyseur en suspension. L'hydrogène  
15 et l'oxygène sont ainsi dispersés dans le milieu réactionnel dans des  
proportions dépassant la limite d'inflammabilité de l'hydrogène, c'est-à-  
dire pour un rapport de concentrations molaires hydrogène sur oxygène  
supérieur à 0,0416 (Encyclopédie des Gaz – Air Liquide, page 909). La  
sécurité d'un tel procédé n'est assurée que si l'hydrogène et l'oxygène  
20 demeurent sous forme de petites bulles. Par ailleurs, pour obtenir une  
conversion raisonnable des réactifs gazeux la longueur du réacteur  
tubulaire doit être importante et doit comporter un nombre élevé de  
coudes. Dans ces conditions, il est difficile de garantir l'absence de  
formation de poche de gaz. De plus, un arrêt de la circulation du milieu  
25 réactionnel aqueux peut provoquer l'apparition d'une phase gazeuse  
continue explosive.

Il est connu, de la demande de brevet européen EP 579 109, de  
faire réagir l'hydrogène et l'oxygène dans un réacteur à lit fixe arrosé  
("trickle bed") rempli de particules solides catalytiques au travers duquel  
30 on fait ruisseler à co-courant, le milieu réactionnel aqueux et la phase  
gazeuse contenant l'hydrogène et l'oxygène. La sécurité d'un tel procédé  
est également très difficile à assurer en raison des risques d'assèchement  
d'une partie du lit fixe arrosé et de la difficulté à évacuer les quantités  
importantes de chaleur générées par la réaction.

Par ailleurs, les brevets US 4009252, US 4279883, US 4681751 et US 4772458 divulguent un procédé de fabrication directe de peroxyde d'hydrogène selon lequel on fait réagir dans un réacteur agité l'hydrogène et l'oxygène en présence d'un catalyseur mis en suspension dans un milieu réactionnel aqueux. L'utilisation d'un réacteur agité présente toutefois l'inconvénient de conduire soit à un faible taux de conversion soit à une productivité insuffisante.

On constate de la littérature en général que pour opérer en toute sécurité, la productivité doit être sacrifiée et qu'inversement l'augmentation de la productivité en peroxyde d'hydrogène se fait au dépens de la sécurité.

La présente invention vise donc à fournir un procédé comprenant une étape réactionnelle mettant en jeu plusieurs composants gazeux en présence d'un solide mis en suspension dans une phase liquide et en particulier un procédé de fabrication directe de peroxyde d'hydrogène en toute sécurité et avec une productivité optimale en peroxyde d'hydrogène, ainsi qu'un dispositif permettant sa mise en œuvre.

Le dispositif selon l'invention comporte un réacteur agité vertical de forme cylindrique, muni de moyens d'injection de réactifs gazeux au fond, de moyens de sortie en haut pour évacuer les réactifs gazeux et de plusieurs turbines centrifuges disposées, de préférence régulièrement, le long d'un arbre d'agitation unique vertical. L'arbre vertical est entraîné en général par un groupe moto-réducteur qui, le plus souvent, est situé soit en haut soit en dessous du réacteur. Selon sa longueur, l'arbre peut être supporté par un ou plusieurs paliers.

Le réacteur peut également être équipé de contre-pales et/ou d'échangeur thermique.

Le réacteur parfaitement agité est constitué d'une seule capacité sans cloison fixe horizontale. La hauteur du réacteur est en général comprise entre 1,5 et 10 fois le diamètre et de préférence comprise entre 2 et 4 fois le diamètre. Le réacteur est également muni d'un fond et d'un couvercle pouvant être plat ou semi-sphérique.

La figure 1 est un schéma simplifié d'un dispositif particulier de l'invention.

Le dispositif comprend un réacteur agité vertical (V) muni de plusieurs turbines centrifuges (a) disposées le long d'un arbre d'agitation entraîné par un moteur (M). Le réacteur est également équipé de contre-pales (c) et d'un échangeur thermique (R). Des moyens d'injection (1,2) de réactifs gazeux sont prévus au fond du réacteur et une sortie (3) située en haut du réacteur sert à évacuer les réactifs gazeux.

Selon l'invention, tout type de turbine centrifuge capable d'aspirer au niveau de l'axe central du réacteur un mélange de liquide, de bulles gazeuses et de solide en suspension, et de projeter ce mélange radialement selon un plan horizontal afin d'assurer une circulation de mélange liquide, bulles de gaz et solide suivant la figure 1, peut convenir.

Les turbines radiales flasquées avec une ou deux ouvertures centrales sont préférées. Les turbines flasquées analogues à celles utilisées pour les pompes à eau centrifuges avec l'orifice de pompage dirigé vers le bas conviennent tout particulièrement.

Les turbines peuvent être équipées de plusieurs aubes disposées radialement ou inclinées ou en spirales. Le nombre d'aubes est de préférence compris entre 3 et 24.

Le nombre de turbines dépend du rapport de la hauteur du réacteur sur le diamètre du réacteur et est en général compris entre 2 et 20, de préférence compris entre 3 et 8.

La distance entre deux turbines est de préférence comprise entre 0,5 et 1,5 fois le diamètre extérieur de la turbine ; celui-ci est de préférence compris entre 0,2 et 0,5 fois le diamètre du réacteur.

L'épaisseur des turbines est de préférence comprise entre 0,07 et 0,25 fois le diamètre de la turbine. Par épaisseur, on entend la distance entre les deux flasques de la turbine.

Le dispositif selon l'invention peut également comprendre un filtre installé à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur.

En mode de fonctionnement, la partie inférieure du réacteur est occupée par une phase liquide comprenant des catalyseurs solides en suspension et une multitude de petites bulles de réactifs gazeux, tandis que la partie supérieure est occupée par une phase gazeuse continue. Le

volume occupé par la phase gazeuse continue représente entre 10 à 30 % du volume total du réacteur et de préférence 20 à 25 %.

Les turbines sont disposées le long de l'arbre d'agitation de manière à ce qu'elles soient immergées, et de préférence complètement  
5 immergées, dans la phase liquide lorsque l'agitation est à l'arrêt.

La vitesse de rotation de la turbine est choisie de manière à obtenir à la fois le maximum de bulles de gaz possible par unité de volume de phase liquide et un diamètre minimal de bulles.

Pour éviter que l'ensemble de la phase liquide se mette en rotation,  
10 le réacteur est équipé de contre-pales, constituées de préférence par plusieurs plaques rectangulaires verticales, disposées autour des turbines. Les contre-pales sont en général situées entre la paroi cylindrique du réacteur et les turbines.

La hauteur de ces plaques métalliques est en général voisine de  
15 celle de la partie cylindrique du réacteur. La largeur est en général comprise entre 0,05 et 0,2 fois le diamètre du réacteur.

Le nombre de contre-pales choisi est déterminé en fonction de leur largeur et est en général compris entre 3 et 24 et de préférence compris entre 4 et 8.

20 Les contre-pales (c) sont de préférence placées verticalement à une distance comprise entre 1 et 10 mm de la paroi (p) du réacteur et orientées dans l'axe des rayons issus du centre du réacteur, comme indiqué sur la figure 2 qui est une coupe transversale du réacteur équipé d'une turbine particulière avec (O) représentant l'orifice d'aspiration de la  
25 turbine, (f) le flasque de la turbine et (u) l'aube de la turbine.

On peut remplacer les contre-pales, en tout ou en partie, par un échangeur thermique. L'échangeur est, de préférence, constitué par un faisceau de tubes cylindriques verticaux d'une hauteur voisine ou égale à celle de la partie cylindrique du réacteur.

30 Ces tubes (t) sont en général disposés verticalement autour des turbines suivant la figure 2.

Le nombre et le diamètre de ces tubes sont déterminés afin de maintenir la température de la phase liquide dans les limites souhaitées. Le nombre de tubes est souvent compris entre 8 et 64.

Bien que le dispositif selon l'invention peut être utilisé pour la mise en œuvre d'une réaction à pression atmosphérique, on préfère le plus souvent opérer sous pression. Des pressions élevées de l'ordre de 10 à 80 bar sont avantageusement choisies pour accélérer la vitesse de réaction.

5 Le réacteur, les moyens d'agitation et les échangeurs peuvent être constitués en tout matériau usuel de l'industrie chimique, comme par exemple les aciers inox (304 L ou 316 L).

Un revêtement protecteur de polymère comme le PVDF (polyfluorure de vinylidène), le PTFE (polytétrafluoroéthylène), le PFA  
10 (copolymère de  $C_2F_4$  et d'éther vinylique perfluoré), ou le FEP (copolymère de  $C_2F_4$  et de  $C_3F_8$ ) peut être appliqué sur toutes les surfaces internes du réacteur, et surfaces externes des moyens d'agitation et échangeurs. On peut également limiter le revêtement à certains éléments soumis à l'abrasion, comme par exemple les turbines.

15 Le dispositif convient tout particulièrement pour la fabrication directe du peroxyde d'hydrogène avec de l'hydrogène et de l'oxygène injectés sous forme de petites bulles, de diamètre inférieur à 3 mm et de préférence compris entre 0,5 et 2 mm, dans la phase liquide aqueuse avec, de préférence, des débits molaires tels que le rapport débit molaire  
20 d'hydrogène sur celui d'oxygène soit supérieur à 0,0416, tandis que la teneur en hydrogène dans la phase gazeuse continue est maintenue en dessous de la limite d'inflammabilité.

Les catalyseurs utilisés en général sont ceux décrits dans le brevet US 4772458. Ce sont des catalyseurs solides à base de palladium et/ou  
25 platine, éventuellement supportés sur de la silice, de l'alumine, du carbone ou des silicoaluminates.

Outre les catalyseurs en suspension, la phase aqueuse rendue acide par l'addition d'un acide minéral peut comprendre des stabilisants du peroxyde d'hydrogène et des inhibiteurs de décomposition comme par  
30 exemple les halogénures. Le bromure est particulièrement préféré et il est avantageusement utilisé en combinaison avec du brome à l'état libre ( $Br_2$ ).

Un second objet de l'invention est le procédé comprenant une étape réactionnelle mettant en jeu plusieurs composants gazeux en présence d'un solide mis en suspension dans une phase liquide. Ce

procédé consiste à introduire les composants gazeux (2 ou plus) au fond du réacteur soit séparément soit sous forme de mélange. L'introduction sous forme de mélange est préféré lorsque la composition du mélange gazeux est compatible avec les exigences de la sécurité. Dans ce cas, 5 l'alimentation en réactifs peut se faire par un conduit ménagé dans l'arbre d'agitation puis, par une série de petits orifices percés au centre de la turbine située au fond du réacteur de manière à produire un grand nombre de petites bulles dans le flux liquide éjecté par la turbine.

Lorsque le procédé nécessite l'alimentation des composants 10 gazeux dans les proportions présentant des risques d'inflammation ou d'explosion, les réactifs gazeux sont introduits séparément dans le réacteur soit par injection par des tuyères distinctes situées devant l'orifice d'aspiration de la turbine la plus inférieure, soit par des tubes frittés distincts situés immédiatement en dessous de la turbine la plus inférieure.

15 On peut opérer aussi bien en continu qu'en semi-continu avec le dispositif de la présente invention.

En mode semi-continu, les réactifs gazeux sont introduits en continu pendant un temps déterminé dans la partie inférieure du réacteur, occupée par une phase liquide comprenant le solide catalytique en 20 suspension.

L'excès de réactifs gazeux parvenant dans la phase gazeuse continue du réacteur est généralement évacué en continu de façon à maintenir la pression régnant à l'intérieur du réacteur constante. A la fin du temps déterminé, le réacteur est déchargé pour récupérer les produits 25 de réaction.

Lorsqu'on opère en continu, on introduit en continu dans le réacteur, initialement chargé du solide catalytique en suspension dans la solution réactionnelle constituant la phase liquide, les réactifs gazeux ainsi que la solution réactionnelle. L'excès de réactifs gazeux est évacué en 30 continu et les produits de réaction sont soutirés en continu par prélèvement continu de la phase liquide par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs filtre(s) de façon à maintenir les solides catalytiques en suspension à l'intérieur du réacteur.

Le ou les filtres peuvent être du type bougie filtrante en métal fritté ou en céramique placés, de préférence, verticalement dans le réacteur à côté des tubes de refroidissement verticaux ou contre-pales.

Les filtres peuvent aussi être placés à l'extérieur du réacteur et  
5 dans ce cas, sont de préférence constitués d'un tube creux poreux, en métal ou en céramique, à l'intérieur duquel circule en circuit fermé la phase liquide du réacteur comprenant le catalyseur en suspension. Un dispositif comprenant un filtre à l'extérieur du réacteur est illustré par la figure N° 3. Le tube creux (g) est disposé verticalement et est alimenté à  
10 sa base par la phase liquide prélevée au fond du réacteur, la phase liquide recueillie en haut du tube est renvoyée dans la partie supérieure du réacteur. Cette circulation continue peut se faire sous l'action d'une pompe ou bien sous l'action des surpressions locales créées par les turbines d'agitation du réacteur.

15 Suivant un dispositif préféré de l'invention représenté à la figure N° 3, la phase liquide claire débarrassée du catalyseur est recueillie dans une double enveloppe (h) placée autour du tube creux poreux puis, évacuée par une vanne (6) de régulation de façon à maintenir constant le niveau de phase liquide dans le réacteur. De la solution réactionnelle est  
20 pompée en continu dans le réacteur avec un débit déterminé pour maintenir la concentration en produit de réaction soluble dans la phase liquide, à une valeur choisie. Une partie de la solution réactionnelle peut être avantageusement injectée de manière séquentielle dans la double enveloppe (h) par le conduit 7 pour décolmater le filtre. La solution  
25 réactionnelle peut également être pulvérisée sous haute pression pour nettoyer en continu la phase gazeuse continue du réacteur.

Les réactifs gazeux sont introduits en continu dans le fond (b) du réacteur par les voies 1 et 2 et ceux non réagis peuvent être recyclés par la voie 4.

30 Dans le cas de la synthèse directe du peroxyde d'hydrogène, un débit choisi d'hydrogène est injecté via (1) dans la phase liquide et en dessous de la turbine inférieure (b). Un débit choisi d'oxygène contenant une faible proportion d'hydrogène est prélevé (4) dans la phase gazeuse continue du réacteur et injecté dans la phase liquide via (2) et en dessous

la turbine inférieure (b). Un débit d'oxygène neuf (5) est injecté dans la phase gazeuse continue du réacteur pour compenser l'oxygène consommé et aussi pour maintenir la phase gazeuse continue en dehors des limites d'inflammabilité. Un régulateur de pression (déverseur) permet d'évacuer  
5 de la phase gazeuse continue du réacteur l'excès de réactifs gazeux (3) ainsi que les gaz inertes comme l'azote qui sont éventuellement présents dans l'oxygène neuf.

Le dispositif, selon l'invention, présente l'avantage, en cas d'arrêt accidentel de l'agitation de permettre à toutes les bulles des réactifs  
10 gazeux de remonter et d'atteindre directement la phase gazeuse continue sous la seule action des forces de la gravité.

### **PARTIE EXPERIMENTALE (exemples)**

Dispositif pour la synthèse directe d'une solution aqueuse de  
15 peroxyde d'hydrogène

Le réacteur d'une capacité de 1 500 cm<sup>3</sup> est constitué d'une cuve cylindrique de 200 mm de hauteur et de 98 mm de diamètre.

Le fond et le couvercle sont plats.

20 Un manchon amovible en PTFE de 1,5 mm d'épaisseur est placé dans le bol du réacteur

L'agitation est assurée par un axe vertical en acier inox de 180 mm de long et de 8 mm de diamètre entraîné par un accouplement magnétique placé sur le couvercle du réacteur.

25 Une, deux ou trois turbines flasquées de 45 mm de diamètre extérieur, de 9 mm d'épaisseur (entre les 2 flasques) munies d'un orifice d'aspiration de 12,7 mm de diamètre, orienté vers le bas, et de 8 aubes radiales plates de 9 mm de largeur, de 15 mm de longueur et d'épaisseur 1,5 mm, peuvent être fixées sur l'arbre d'agitation à différentes hauteurs  
30 choisies de manière à diviser la phase liquide en volume sensiblement égaux.

La turbine inférieure est placée à 32 mm du fond, la deuxième turbine à 78 mm du fond et la troisième à 125 mm du fond.

Quatre contre-pales de 190 mm de hauteur, de 10 mm de largeur  
35 t de 1 mm d'épaisseur sont placées verticalement dans la cuve

perpendiculairement à la paroi intérieure du réacteur et maintenues à 1 mm de cette paroi par deux anneaux centreurs.

Le refroidissement ou le chauffage est assuré par huit tubes verticaux de 6,35 mm de diamètre et de 150 mm de longueur disposés en 5 couronne à 35 mm de l'axe de la cuve.

Ce serpentin est parcouru par un courant d'eau à température constante.

L'injection de l'hydrogène et de l'oxygène dans la phase liquide se fait au moyen de deux tuyaux distincts en inox de 1,58 mm de diamètre 10 conduisant les gaz au centre de la turbine inférieure. L'injection des réactifs gazeux dans le milieu aqueux ainsi que celle de l'oxygène dans la phase gazeuse continue sont régulées à l'aide de débitmètres massiques. Certains essais sont effectués en remplaçant l'oxygène par un mélange oxygène-azote en différentes proportions.

15 La pression régnant à l'intérieur du réacteur est maintenue constante grâce à un déverseur.

L'hydrogène, l'oxygène et éventuellement l'azote constituant le flux gazeux sortant du réacteur sont dosés en ligne par chromatographie 20 en phase gaz.

#### Préparation du catalyseur

Le catalyseur utilisé contient 0,7 % en poids de palladium métallique et 0,03 % en poids de platine supportés sur une silice 25 microporeuse.

Il est préparé par imprégnation de la silice (Aldrich réf. 28,851-9) de caractéristiques suivantes :

- Taille moyenne des particules = 5 à 15  $\mu\text{m}$
- Surface BET = 500  $\text{m}^2/\text{g}$
- 30 - Volume des pores = 0,75  $\text{cm}^3/\text{g}$
- Diamètre moyen des pores = 60 Å,

avec une solution aqueuse contenant  $\text{PdCl}_2$  et  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , suivi d'un séchage et enfin d'un traitement thermique sous balayage d'hydrogène à 300°C pendant 3 heures.

35 Le catalyseur est ensuite mis en suspension (10 g/l) dans une solution, contenant 60 mg de NaBr, 5 mg de  $\text{Br}_2$  et 12 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,

chauffée à 40°C pendant 5 heures, puis est filtré, lavé à l'eau déminéralisée et séché.

5        Milieu réactionnel aqueux

On prépare une solution aqueuse par ajout de 12 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 58 mg de NaBr et 5 mg de  $\text{Br}_2$  dans 1 000  $\text{cm}^3$  d'eau déminéralisée.

10       Mode opératoire général

On introduit dans l'autoclave le volume choisi de milieu réactionnel aqueux puis on ajoute la quantité déterminée de catalyseur. L'autoclave est pressurisé par injection d'un débit choisi d'oxygène dans la phase gazeuse continue. La pression reste constante grâce au régulateur de  
15 pression. Le milieu liquide est porté à la température choisie par circulation d'eau thermostaté dans le faisceau de tubes de refroidissement.

L'agitation est réglée à 1 900 t/min et les débits choisis d'oxygène et d'hydrogène sont injectés au centre de la turbine inférieure.

On mesure le débit et la teneur en hydrogène du mélange gazeux  
20 sortant du régulateur de pression.

Après 1 heure de réaction, on coupe l'arrivée d'hydrogène et d'oxygène dans le milieu réactionnel aqueux et on maintient l'injection d'oxygène dans la phase gazeuse continue jusqu'à la disparition totale d'hydrogène dans cette dernière. On coupe alors l'arrivée d'oxygène, puis  
25 on décomprime le réacteur et enfin on récupère la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène récupérée est ensuite pesée, puis séparée du catalyseur par filtration sur un filtre Millipore®.

30       La solution résultante est alors dosée par iodométrie permettant ainsi de déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène. La sélectivité de la synthèse est définie comme étant le pourcentage du nombre de moles de peroxyde d'hydrogène formé sur le nombre de moles d'hydrogène consommé.

35       Le taux de conversion est défini comme étant le pourcentage du volume d'hydrogène consommé sur le volume d'hydrogène introduit.

Les conditions opératoires et les résultats obtenus lors des différents essais sont regroupés dans le tableau ci-après.

On opère avec les deux turbines inférieures pour les exemples 2, 3, 7, 8, 9 et 14.

TABLEAU (pour 1 heure de réaction)

Exemple	Nombre de turbine dans le réacteur	Quantité de catalyseur (g)	Volume de solution aqueuse initiale (cm <sup>3</sup> )	Débit H <sub>2</sub> injecté dans la turbine inférieure (NI/h)	Débit O <sub>2</sub> injecté dans la turbine inférieure (NI/h)	Débit N <sub>2</sub> injecté avec O <sub>2</sub> dans la turbine inférieure (NI/h)	Débit O <sub>2</sub> injecté dans la phase gazeuse continue (NI/h)	Pression dans le réacteur (bar)	Température dans le réacteur (°C)	Concentration en H <sub>2</sub> dans la phase gazeuse continue du réacteur (%)	Concentration en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de la solution aqueuse obtenue (%)	Taux de conversion de l'hydrogène (%)	Sélectivité de la réaction par rapport à l'hydrogène (%)
1	1	6	430	120	240	0	2 640	50	40	2,5	12,5	36	91
2	2	6	700	120	240	0	2 640	50	41	1,4	12,2	60	90
3	2	9	700	120	240	0	2 640	50	41	1,4	12,2	60,8	89
4	3	8,5	1 000	120	240	0	2 640	50	40	0,95	10,6	73	90
5	3	8,5	1 000	120	240	0	2 640	60	40	0,87	10,8	76	89
6	3	8,5	1 000	120	240	0	2 640	60	60	0,5	11,0	82	84
7	2	6	700	25	335	0	265	50	39	2,1	2,3	45	97
8	2	6	700	80	280	0	1 640	50	40	1,8	8,1	53	96
9	2	6	700	100	260	0	2 140	50	40	1,6	10,2	57	92
10	3	8,5	1 000	120	216	24	2 640	50	40	0,95	10,5	73	89
11	3	8,5	1 000	120	240	60	2 580	50	40	1,13	10,0	68	90
12	3	8,5	1 000	120	120	480	1 980	50	40	1,83	6,3	55	70
13	3	8,5	1 000	100	130	520	1 400	50	40	2,07	5,7	50,4	80
14	2	6	700	140	220	0	3 140	50	40	1,43	13,8	61	87
15	3	8,5	1 000	140	220	0	3 140	50	40	0,82	12,2	74	89

Les exemples 1, 2, 3 et 4 montrent que pour des conditions de température, de pression et de rapport  $H_2/O_2$  identiques, l'augmentation du nombre de turbines radiales permet d'augmenter le taux de conversion avec la même efficacité que par la combinaison de plusieurs réacteurs en cascade.

En effet, si l'on désigne par  $\tau_1$  le taux de conversion d'un étage (réacteur avec 1 turbine),  $\tau_2$  le taux de conversion global du réacteur avec 2 turbines et  $\tau_3$  le taux de conversion du réacteur avec 3 turbines, on constate que l'on vérifie bien la règle de calcul de la conversion des réacteurs agités montés en cascade :

$$(1-\tau_2) = (1-\tau_1)(1-\tau_1) \text{ et}$$

$$(1-\tau_3) = (1-\tau_1)(1-\tau_1)(1-\tau_1)$$

Cette relation permet d'extrapoler le nombre de turbines nécessaires pour obtenir le taux de conversion élevé recherché par l'invention.

Les exemples 7, 8 et 9 montrent que, pour un réacteur et des conditions de réaction identiques, le taux de conversion et la teneur en  $H_2O_2$  de la solution après 1 heure de réaction augmente fortement avec la concentration en hydrogène du mélange gazeux introduit dans la phase liquide.

Les exemples 5 et 6 montrent qu'il est possible d'obtenir, avec le réacteur selon l'invention, un taux de conversion de 80 % avec seulement 3 turbines avec une productivité dépassant 100 kg de  $H_2O_2$  par heure et par  $m^3$  utile de réacteur avec une sélectivité très élevée.

Les exemples 10 et 11 montrent que le réacteur selon l'invention permet d'obtenir des taux de conversion et des concentrations en  $H_2O_2$  élevés lorsqu'on utilise un mélange oxygène-azote (10 % à 20 %) au lieu d'oxygène pur.

L'utilisation d'air (exemple 12 et 13) donne encore des résultats intéressants.

Les exemples 14 et 15 montrent également avec un autre rapport  $H_2/O_2$  que le passage de 2 turbines à 3 turbines permet d'augmenter le taux de conversion en hydrogène et de diminuer la concentration en  $H_2$  dans la phase gazeuse continue du réacteur.

## REVENDICATIONS

1. Dispositif comportant un réacteur agité vertical de forme cylindrique, pourvu de moyens d'injection de réactifs gazeux au fond, de  
5 moyens de sortie gazeuse en haut et, éventuellement équipé de contre-pales et/ou d'échangeur thermique caractérisé en ce que le réacteur est muni de plusieurs turbines centrifuges disposées, de préférence régulièrement, le long d'un arbre d'agitation unique vertical.
- 10 2. Dispositif selon la revendication 1 caractérisé en ce que la hauteur du réacteur est comprise entre 1,5 et 10 fois le diamètre et de préférence comprise entre 2 et 4 fois le diamètre.
3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que les  
15 turbines sont radiales.
4. Dispositif selon la revendication 3 caractérisé en ce que les turbines sont flasquées.
- 20 5. Dispositif selon la revendication 4 caractérisé en ce que les turbines ont une ou deux ouvertures centrales.
6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le nombre de turbines est compris entre 2 et 20 et  
25 de préférence compris entre 3 et 8.
7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le diamètre extérieur des turbines est compris entre  
30 0,2 et 0,5 fois le diamètre du réacteur.
8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'épaisseur des turbines est comprise entre 0,07 et 0,25 fois le diamètre des turbines.
- 35 9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que les turbines sont équipées de plusieurs aubes en spirales ou inclinées ou disposées radialement.
10. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en  
40 ce que la partie inférieure du réacteur est occupée, en mode de fonctionnement, par une phase liquide comprenant des catalyseurs solides

en suspension et une multitude de petites bulles de réactifs gazeux, et la partie supérieure est occupée par une phase gazeuse continue.

11. Dispositif selon la revendication 10 caractérisé en ce que la  
5 phase gazeuse continue représente 10 à 30 % du volume du réacteur et de préférence 20 à 25 %.

12. Dispositif selon la revendication 10 ou 11 caractérisé en ce  
que les turbines sont immergées et de préférence complètement  
10 immergées dans la phase liquide lorsque l'agitation est à l'arrêt.

13. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en  
ce que le réacteur est muni d'un ou plusieurs filtre(s).

14. Dispositif selon la revendication 13 caractérisé en ce que le ou  
15 les filtre(s) est à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur.

15. Procédé comprenant une étape réactionnelle mettant en jeu  
plusieurs réactifs gazeux en présence d'un solide mis en suspension dans  
20 une phase liquide caractérisé en ce que les réactifs gazeux arrivent au fond du réacteur du dispositif selon l'une des revendications 1 à 14.

16. Procédé de préparation d'une solution aqueuse de peroxyde  
d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène caractérisé en ce que l'on  
25 utilise un dispositif selon l'une des revendications 1 à 14.

1/3

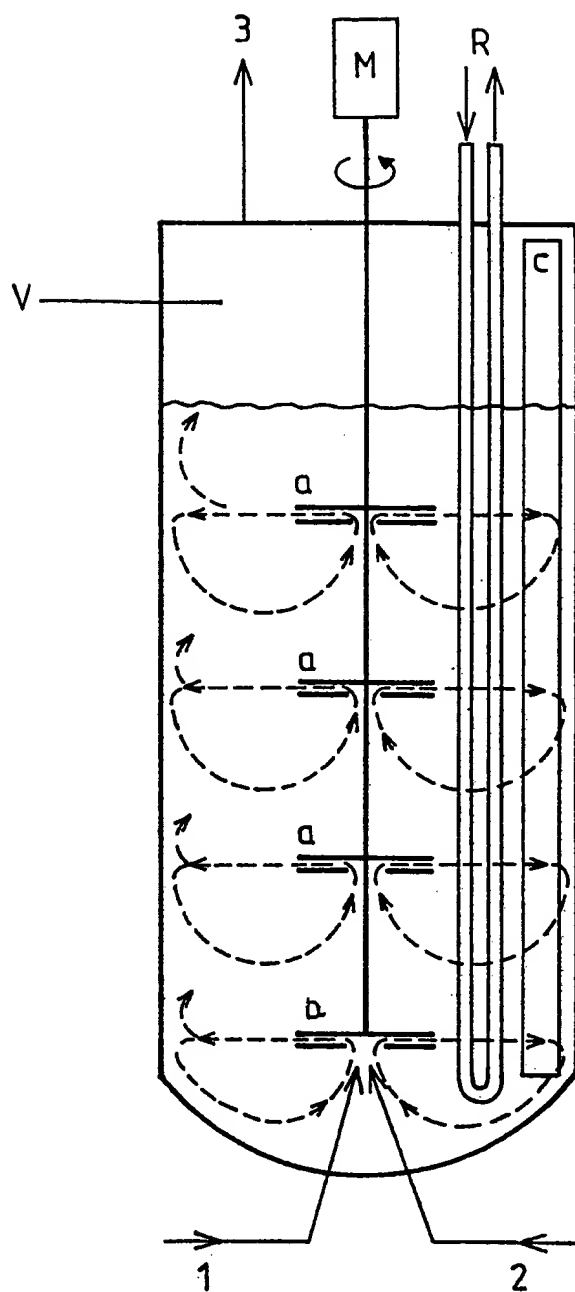


FIG.1

2/3

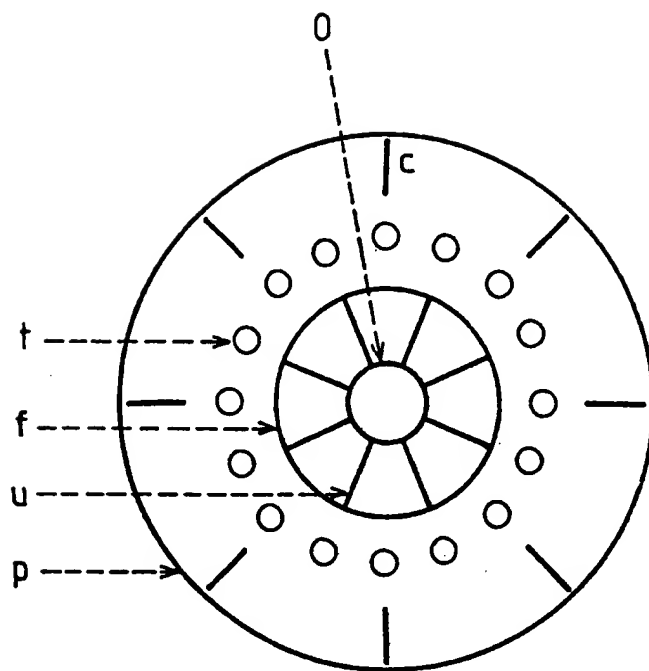
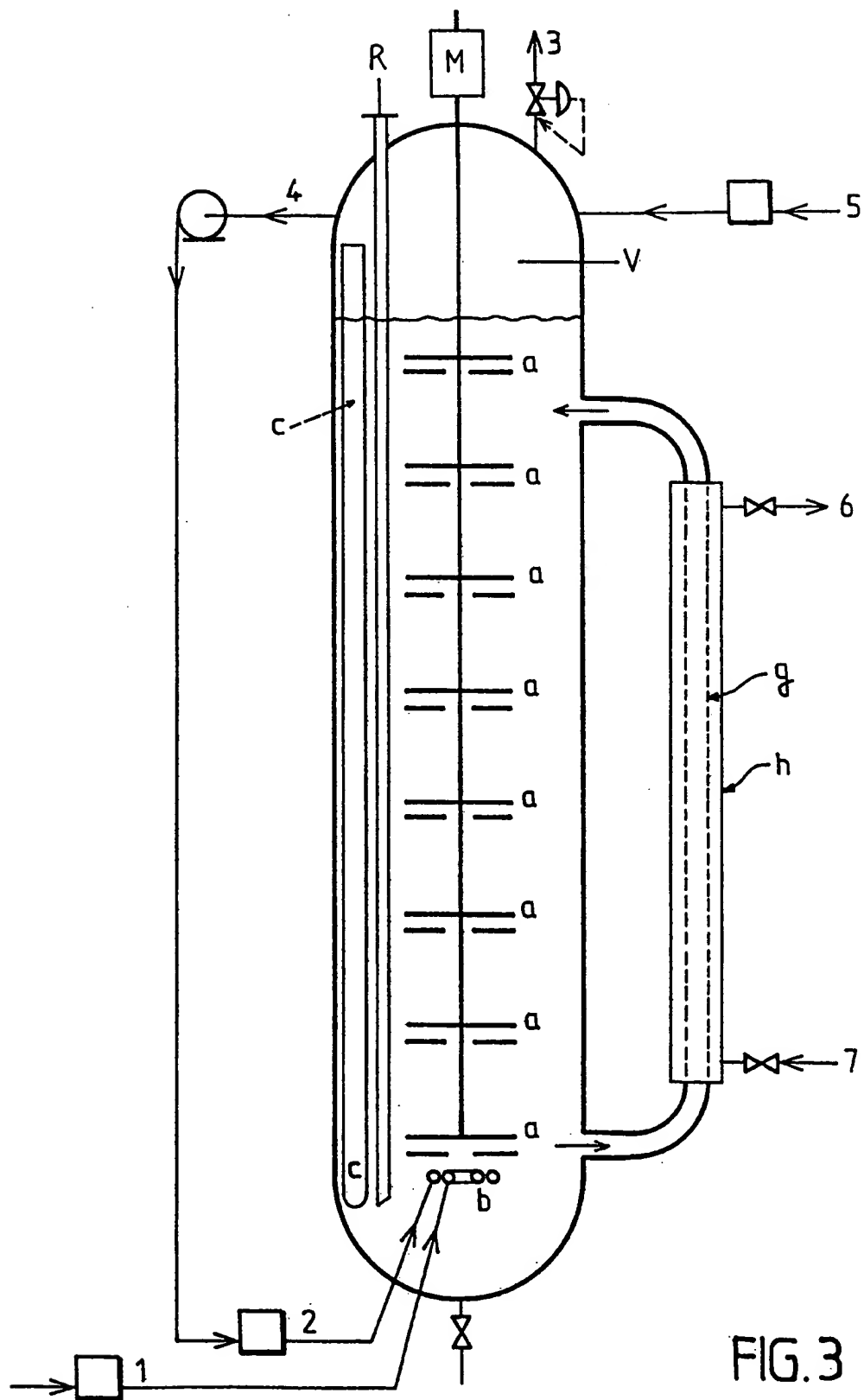


FIG. 2

3/3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/01416

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B01J19/18 B01J8/22 B01J8/00 C01B15/029		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 334 622 A (TOKUYAMA SODA KK) 8 July 1977 (1977-07-08) cited in the application example 1 ---	1
A	EP 0 702 033 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 20 March 1996 (1996-03-20) page 3, line 31 -page 4, line 19; figures ---	1-3,6,7, 9,12
A	EP 0 633 060 A (BIAZZI SA ;EKATO GMBH (DE)) 11 January 1995 (1995-01-11)  column 2, line 34 -column 4, line 18 column 5, paragraph 3; figures ---	1,5, 9-12,15, 16
A	EP 0 523 842 A (KONISHIROKU PHOTO IND) 20 January 1993 (1993-01-20) page 8, line 5; figures ---	1,10,15
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "8" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  14 August 2000		Date of mailing of the international search report  22/08/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Van Belleghem, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No  
PCT/FR 00/01416

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 438 074 A (WILT MASON S) 20 March 1984 (1984-03-20) column 5; examples 1,2 ---	1,6,15
A	EP 0 622 117 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 2 November 1994 (1994-11-02) *abstract* figure 12 ---	13,14
A	EP 0 475 062 A (AHLSTROEM OY) 18 March 1992 (1992-03-18) *abstract* figure 1 -----	13,14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 00/01416

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2334622 A	08-07-1977	JP 1026054 C	18-12-1980
		JP 52071000 A	13-06-1977
		JP 55018646 B	20-05-1980
		DE 2655920 A	04-08-1977
		GB 1546129 A	16-05-1979
		US 4279883 A	21-07-1981
EP 0702033 A	20-03-1996	DE 69501137 D	15-01-1998
		DE 69501137 T	09-04-1998
		JP 8134107 A	28-05-1996
		US 5587437 A	24-12-1996
EP 0633060 A	11-01-1995	CH 686117 A	15-01-1996
		DE 69406726 D	18-12-1997
		DE 69406726 T	04-06-1998
		JP 2849901 B	27-01-1999
		JP 7047262 A	21-02-1995
		US 5478535 A	26-12-1995
EP 0523842 A	20-01-1993	JP 5002231 A	08-01-1993
		DE 69228092 D	18-02-1999
		DE 69228092 T	24-06-1999
		US 5334359 A	02-08-1994
US 4438074 A	20-03-1984	US 4587314 A	06-05-1986
EP 0622117 A	02-11-1994	JP 6306107 A	01-11-1994
		GB 2277523 A	02-11-1994
		US 5444131 A	22-08-1995
EP 0475062 A	18-03-1992	US 5242472 A	07-09-1993
		DE 69110584 D	27-07-1995
		DE 69110584 T	25-01-1996
		DK 475062 T	14-08-1995
		ES 2075920 T	16-10-1995
		JP 2019002 C	19-02-1996
		JP 4250809 A	07-09-1992
		JP 7051212 B	05-06-1995
		PT 98691 A	31-08-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No  
PCT/FR 00/01416

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 B01J19/18 B01J8/22 B01J8/00 C01B15/029		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B01J C01B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 334 622 A (TOKUYAMA SODA KK) 8 juillet 1977 (1977-07-08) cité dans la demande exemple 1	1
A	EP 0 702 033 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 20 mars 1996 (1996-03-20) page 3, ligne 31 -page 4, ligne 19; figures	1-3,6,7, 9,12
A	EP 0 633 060 A (BIAZZI SA ;EKATO GMBH (DE)) 11 janvier 1995 (1995-01-11)  colonne 2, ligne 34 -colonne 4, ligne 18 colonne 5, alinéa 3; figures	1,5, 9-12,15, 16
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  14 août 2000		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  22/08/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Van Belleghem, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No  
PCT/FR 00/01416

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES C MME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 523 842 A (KONISHIROKU PHOTO IND) 20 janvier 1993 (1993-01-20) page 8, ligne 5; figures ---	1,10,15
A	US 4 438 074 A (WILT MASON S) 20 mars 1984 (1984-03-20) colonne 5; exemples 1,2 ---	1,6,15
A	EP 0 622 117 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 2 novembre 1994 (1994-11-02) *abstract* figure 12 ----	13,14
A	EP 0 475 062 A (AHLSTROEM OY) 18 mars 1992 (1992-03-18) *abstract* figure 1 -----	13,14

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/01416

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2334622 A	08-07-1977	JP 1026054 C	18-12-1980
		JP 52071000 A	13-06-1977
		JP 55018646 B	20-05-1980
		DE 2655920 A	04-08-1977
		GB 1546129 A	16-05-1979
		US 4279883 A	21-07-1981
EP 0702033 A	20-03-1996	DE 69501137 D	15-01-1998
		DE 69501137 T	09-04-1998
		JP 8134107 A	28-05-1996
		US 5587437 A	24-12-1996
EP 0633060 A	11-01-1995	CH 686117 A	15-01-1996
		DE 69406726 D	18-12-1997
		DE 69406726 T	04-06-1998
		JP 2849901 B	27-01-1999
		JP 7047262 A	21-02-1995
		US 5478535 A	26-12-1995
EP 0523842 A	20-01-1993	JP 5002231 A	08-01-1993
		DE 69228092 D	18-02-1999
		DE 69228092 T	24-06-1999
		US 5334359 A	02-08-1994
US 4438074 A	20-03-1984	US 4587314 A	06-05-1986
EP 0622117 A	02-11-1994	JP 6306107 A	01-11-1994
		GB 2277523 A	02-11-1994
		US 5444131 A	22-08-1995
EP 0475062 A	18-03-1992	US 5242472 A	07-09-1993
		DE 69110584 D	27-07-1995
		DE 69110584 T	25-01-1996
		DK 475062 T	14-08-1995
		ES 2075920 T	16-10-1995
		JP 2019002 C	19-02-1996
		JP 4250809 A	07-09-1992
		JP 7051212 B	05-06-1995
		PT 98691 A	31-08-1993